

(様式第 5 号)

無機ナノシートと機能性液晶分子および界面活性剤の複合体の小角 X 線散乱法による構造解析

宮元展義^{a,b}、西村達也^c、Régis Guégan^{a,d}、山本伸也^b、加藤隆史^c

^a福岡工業大学工学部, ^b福岡工業大学大学院工学研究科, ^c東京大学大学院工学系研究科,

^d Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, CNRS-Université d'Orléans

Structural analyses of functional liquid crystals, surfactants, and inorganic nanosheet composites by small angle X-ray scattering

Nobuyoshi Miyamoto^{a,b}, Tatsuya Nishimura^c, Régis Guégan^{a,d}, Shinya Yamamoto^b
Takashi Kato^c

^aDepartment of Life, Environment, and Materials Science, Fukuoka Institute of Technology,

^bGraduate School of Engineering, Fukuoka Institute of Technology, ^cSchool of Engineering,

The University of Tokyo, ^d Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, CNRS-Université d'Orléans

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要

非イオン性界面活性剤 dodecyl penta(ethylene oxide)(C12E5)または有機液晶 2-(2-(2-(2-(4-(4-trans-Pentylcyclohexyl)phenoxy)-ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethanol (C5PEO4)を、無機ナノシート（フルオロヘクトライト(FHT)または層状六ニオブ酸(Nb6)）と混合した液晶性の複合コロイド分散液について、小角 X 線散乱法による構造解析を行った。C12E5/Nb6 系では、C12E5 濃度や温度にかかわらず、Nb6 ナノシートの存在が C12E5 のラメラ構造形成を強く誘起することが分かった。C5PEO4/FHT 系では、有機液晶分子の相転移温度に対応して、複合系で形成される構造が変化することが分かった。

(English)

Structural analysis of the inorganic nanosheet colloids (fluorohectorite (FHT) or layered hexaniobate (Nb6) added with the non-ionic surfactant dodecyl penta(ethylene oxide) (C12E5) or the organic liquid crystal 2-(2-(2-(2-(4-(4-trans-Pentylcyclohexyl)phenoxy)-ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethanol (C5PEO4) were conducted by small-angle X-ray scattering. In the C12E5/Nb6 system, Nb6 nanosheets were found to strongly induce the formation of lamellar phase of the C12E5. In the C5PEO4/FHT system, the composite structure was varied depending on temperature in correspond to the phase transition of C5PEO4.

2. 背景と目的

新しい機能性材料を開発するためには、その構成単位の分子や結晶の巨視的な配向を制御することが重要な要素である。有機液晶分子は結晶の異方性と液体の流動性を併せ持つ自己組織性機能材料であり^{1,2)}、東京大学・加藤研究室ではこれまでに有機液晶に様々な機能部位を導入し、その自己組織構造を制御することにより高機能材料を開発してきた。例えば、イオン相互作用部位を持つ液晶を設

計・合成し、異方的なイオン伝導を示す機能性液晶を開発した。また、開発した材料を用いて高い温度でも安定に駆動する Li イオン 2 次電池や色素増感型太陽電池の開発に成功してきた^{3,4)}。また、Guégan らは、界面活性剤溶液の形成するリオトロピック液晶やブロックコポリマーなどの自発的に微構造を形成する複雑液体を、層状化合物やメソポーラス物質などの低次元ナノ空間に閉じ込めることによっておこる構造変化や相変化などを明らかにしてきた⁵⁾。

一方、申請代表者の宮元は、無機物のみから構成される液晶である「無機ナノシート液晶」を発見し⁶⁾、この相転移挙動や光学的性質などを明らかにしてきた。極めて異方的なシート状無機粒子であるナノシートが溶媒中に分散した場合、ある濃度を越えるとナノシートが自発配向した「液晶相」となる。この等方液晶相転移挙動は、排除体積効果によってある程度説明できる。SAGA-LS の X 線小角散乱による構造解析を行った結果、ナノシート径やナノシート濃度などの条件によって、ネマチック相、ラメラ相、さらにはフラクタル的な組織化構造などさまざまな微構造をとりうることも明らかになってきた⁷⁾。また最近、宮元らによって無機ナノシートを有機溶媒に分散する手法が開発された。我々はこの発見を元に無機ナノシートと我々が開発してきた機能性有機液晶分子⁸⁾を世界で初めて複合化することに成功した。有機・無機という、通常は混ざり合わない材料を分子レベル複合化し、かつその構造を制御することにより、それぞれの機能が単純な足し合わせではない、高度な機能が発現する可能性がある^{9,10)}。しかしながら、有機液晶分子や界面活性剤液晶相と無機ナノシートの複合体が作るコロイド液晶の構造、特性・形成のメカニズムについてはまだまだ不明な点が多く、さらなる基礎研究が必要な状況である。

そこで、本課題では、小角 X 線散乱測定装置 (SAXS) を用いる事によって、液晶相を形成した界面活性剤溶液や機能性液晶分子と無機ナノシートの複合系の構造解析を行った。それぞれの成分の濃度や温度の違うサンプルにおいて階層構造がどのように変化し、本来の液晶分子や無機ナノシートのみが形成する構造からどのように異なっているかについて検討した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

層状ニオブ酸ナノシート(Nb_6O_{17})/水コロイド⁶⁾を、非イオン性界面活性剤 Dodecyl penta(ethylene oxide) (以下 C12E5) と様々な比率で混合して試料とした(Fig. 1)。一方、フルオロヘクトライト(FHT)⁷⁾と有機液晶分子 2-(2-(2-(2-(4-(4-trans-Pentylcyclohexyl)phenoxy)-ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethanol (C5PEO4)を種々の比率で混合した試料も調製した。小角散乱測定には、九州シンクロトロン光研究センターBL11 を用いた。X線のエネルギーは 8 keV とし、サンプルからディテクターまでの距離は小角散乱測定(SAXS)では 2600 mm 程度に設定し、検出器として R-AXIS を使用した。試料温度は室温および 80°C とした。

4. 実験結果と考察

Fig.2 に、 Nb_6O_{17} ナノシート/C12E5 複合系の SAXS 測定結果および、類推される模式図を合わせて示した。 Nb_6O_{17} ナノシートのみでは、150 nm という非常に大きな底面間隔のラメラ構造に帰属される複数のブロードなピークが観察された。比較的 low 濃度の界面活性剤濃度を導入すると (15wt%)、ラメラ構造は維持するものの、底面間隔は大きく減少し 17 nm となった。

別途行った赤外分光スペクトル測定によって C12E5 がどのような分子形状についての補足情報が得られた。赤外スペクトルでは、 2850 cm^{-1} および 2960 cm^{-1} に、それぞれオールトランス配座の CH_2 対称伸縮および逆対称伸縮に帰属されるピークが観察された。このピーク強度は、界面活性剤濃度の増加に伴って増加した。界面活性剤が密にパッキングして二重膜構造を形成した場合にオールトランスの配座となるので、本系でもそのような構造を形成しているものと推測された。Guégan らは既に、非イオン性界面活性剤が、親水性部位を粘土鉱物ナノシート表面に向けて垂直に配向して吸着することを報告している。ナノシートの 2 次元表面がテンプレートとして作用するものと推測される。本系の界面活性剤濃度 (15mass%) では、系内のナノシート表面を全て覆うのに十分な界面活性剤分子が存在しているので、本系においても同様の存在状態が推測される。

本系のもう一つの重要な側面は、界面活性剤水溶液の状態図との関連である。本系の界面活性剤は、20°C において、 $w < 0.55$ では球状ミセルまたはヘキサゴナル構造を形成し、ラメラ構造は $w > 0.55$ で見られる。しかし、SAXS の結果で

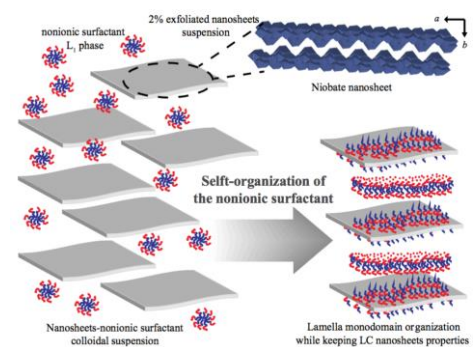


Fig. 1 Experimental protocol for the preparation of the colloidal suspensions resulting of the mixing of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ niobate nanosheets lamellar phase and various liquid crystalline phases (here L1 phase) made of C12E5 nonionic surfactants.

は、界面活性剤濃度にかかわらず、ラメラ構造のみの形成を示唆した。また、界面活性剤のみの $w=0.15$ の系では、温度を 20°C から上昇させていくと、 40°C 、 55°C 、 65°C で、構造変化を起こすが、ナノシートとの混合系では大きな変化は観察されなかった。このことは、ナノシートの 2 次元表面が、界面活性剤の濃度や温度にかかわらず、バイレイヤー構造での自己組織化を強く誘起していることを示している。

界面活性剤がナノシート表面を覆い尽くす濃度を超えると、二次元の巨大ナノシートは強い閉じ込め力を示した。 $w=0.4$ の濃度では、 48 nm のラメラ構造の (001), (002), (003), (004) 面に帰属されるピークが観察された。一方、このラメラ構造由来の回折に帰属できない弱いピークが $q=0.83\text{ nm}^{-1}$ ($d=0.76\text{ nm}$) に観測され、これは界面活性剤が形成した膨潤ラメラ構造由来であると推測された。通常、このような濃度や温度では、ラメラ構造は形成されないが、本系における界面活性剤の体積分率濃度 ξ と、C12E5 のバイレイヤーの厚さ w を考慮すると、この系で形成される膨潤ラメラ層の面間隔は $d = \xi/w = 7\text{ nm}$ と計算されたが、この値は SAXS で観察された d 値とほぼ一致している。

上記の検討の他、層状粘土鉱物 FHT と有機液晶分子 C5PEO4 との混合系についても検討を行い、複合的に形成される構造についての小角 X 線散乱結果を得た。この系では、有機液晶分子の相転移温度に対応して、複合系の構造も変化した。今後より詳しい検討を進めていきたい。

5. 今後の課題

今回の検討により、非イオン界面活性剤や有機液晶とナノシートを混合した新しい物質系について、重要な構造情報を得ることができた。今後、C12E5 と類縁の種々の CnEm 系の種々の界面活性剤や、機能性部位を導入した有機液晶を用いた検討を進めることが課題となる。

6. 参考文献

- (1) T. Kato, *Science*, 2002, **295**, 2414.; *Handbook of Liquid Crystals 2nd Edition* (Eds. J. W. Goodby, T. Kato, et al.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2014).
- (2) T. Kato, N. Mizoshita, and K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 38; K. Kishimoto, T. Suzawa, T. Yokota, T. Mukai, H. Ohno, and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 15618.
- (3) J. Sakuda, E. Hosono, M. Yoshio, T. Ichikawa, T. Matsumoto, H. Ohno, H. Zhou, and T. Kato, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 1206.
- (4) D. Hogberg, B. Soberats, S. Uchida, M. Yoshio, L. Kloo, H. Segawa, T. Kato, *Chem. Mater.*, 2014, **24**,

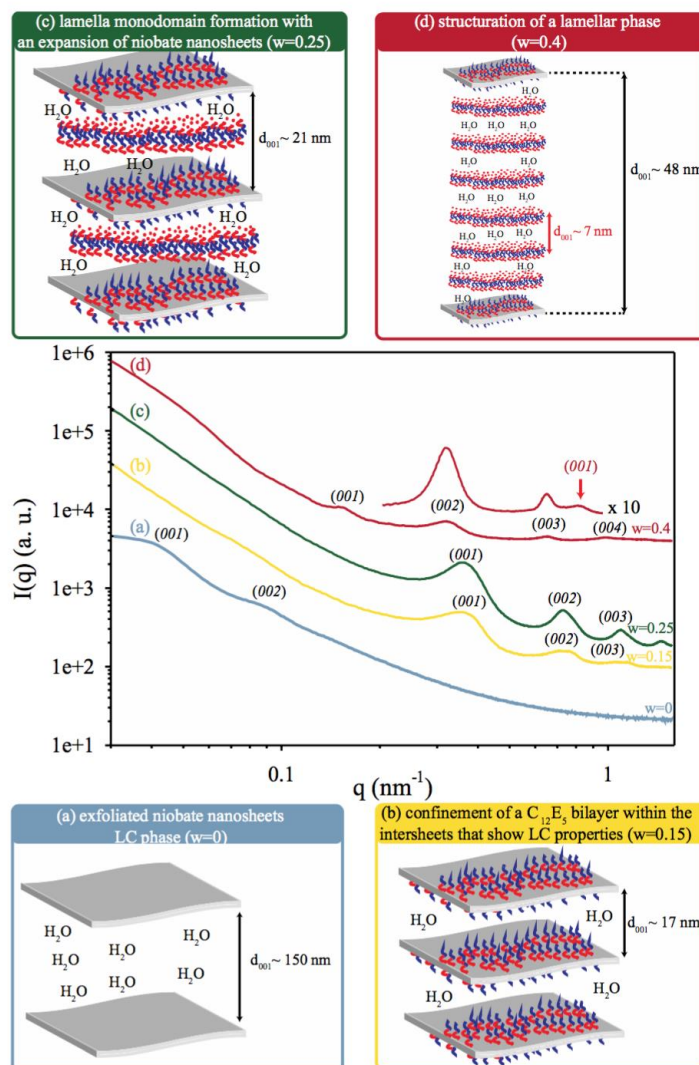


Fig. 2 Angle X-ray Scattering (SAXS) profiles of niobate nanosheets at a mass concentration of 20 g L-1 (in light blue labelled as (a)) with a liquid crystalline (LC) lamellar organization that can be identified by 00l reflections, and with C12E5 nonionic surfactant at a mass concentration of $w=0.15$ (in yellow labelled as (b)), $w=0.25$ (in green labelled as (c)) where the nonionic surfactant shows a lamella organization, $w=0.4$ (in red labelled as (d)) displaying also a mono ordered lamellar structure that can be characterized and is highlighted with a red arrow.

6496.

(5) R. Guégan, *Soft Matter*, 2013, **9**, 10913-10920.

(6) N. Miyamoto and T. Nakato, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1267-1270.

(7) N. Miyamoto, H. Iijima, H. Ohkubo, and Y. Yamauchi, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4166.; F. Geng, R. Ma, A. Nakamura, K. Akatsuka, Y. Ebina, Y. Yamauchi, N. Miyamoto, Y. Tateyama and T. Sasaki, *Nature Commun.*, 2013, **4**: **1632**.

(8) Y. Iinuma, K. Kishimoto, Y. Sagara, M. Yoshio, T. Mukai, I. Kobayashi, H. Ohno, and T. Kato, *Macromolecules*, 2007, **40**, 4874.

(9) A. Arakaki, K. Shimizu, M. Oda, T. Sakamoto, T. Nishimura, and T. Kato, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, **13**, 974.

(10) Y. Oaki, H. Ohno, and T. Kato, *Nanoscale*, 2010, **2**, 2362.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

"Sandwich Organization of Non-Ionic Surfactant Liquid Crystalline Phases as Induced by Large Inorganic $K_4Nb_6O_{17}$ Nanosheets" Guégan, R., Sueyoshi, K., Anraku, S., Yamamoto, S. & Miyamoto, N., *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1594

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

inorganic nanosheet, liquid crystal, small-angle X-ray scattering

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2015年度実施課題は2017年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2016年 1月)